Devic for reducing the amount of nitrogen oxides in the exhaust from a lean-burn internal-c mbustion engin

Patent Number:

DE4417238

Publication date:

1994-09-29

Inventor(s):

SCHMELZ HELMUT DIPL PHYS DR (DE); HOFMANN LOTHAR (DE); SCHOBERT-SCHAEFER

DAGMAR (DE)

Applicant(s):

SIEMENS AG (DE)

Requested Patent:

☑ DE4417238

Application

Number:

DE19944417238 19940517

Priority Number(s): DE19944417238 19940517

IPC Classification:

F01N3/10

EC Classification:

F01N3/20D, B01D53/94F2, B01D53/94F2D

Equivalents:

Abstract

In order to be able to design a device for reducing the amount of nitrogen oxides in the exhaust from a lean-burn internalcombustion engine to be particularly compact and short, it is proposed to combine an inlet chamber, a hydrolysis catalyst, a DeNOx catalyst and an oxidation catalyst in an essentially cylindrical unit through which the exhaust can flow in said sequence, where the diameter of the inlet chamber exceeds the diameter of the hydrolysis catalyst. The consequence of this is that the exhaust, which is mixed in the inlet chamber with a reducing agent, for example an aqueous urea solution, enters the subsequent catalysts with a particularly homogeneous reducing agent distribution and an exhaust flow density which is approximately uniform over the cross section and utilises these subsequent catalysts uniformly over the entire cross section. The novel device for reducing the amount of nitrogen oxides can in principle be integrated into any exhaust line of a lean -

burn internal-combustion engine and can be adapted to internal-combustion engines having different power outputs.



Data supplied from the esp@cenet database - 12



BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

Pat ntschrift

ி Int. Cl.7: F 01 N 3/10



DEUTSCHES PATENT- UND **MARKENAMT** [®] DE 44 17 238 C 2

(21) Aktenzeichen:

P 44 17 238.9-13

② Anmeldetag:

17. 5. 1994

43 Offenlegungstag:

29. 9. 1994

Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 27. 3. 2003

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:

Schmelz, Helmut, Dipl.-Phys. Dr., 83209 Prien, DE; Hofmann, Lothar, 96224 Burgkunstadt, DE; Schobert-Schäfer, Dagmar, 96047 Bamberg, DE

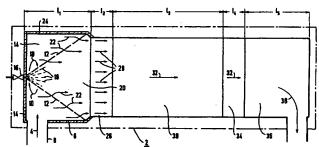
56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

> DE 43 10 926 A1

> DE 43 09 891 A1 42 03 807 A1

> DE DE 34 15 278 A1

- (A) Einrichtung zur Minderung der Stickoxide im Abgas eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors
- Einrichtung (2) zur Minderung der Stickoxide im Abgas eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors, bei der eine Einlaufkammer (6), ein Hydrolyse-Katalysator (26), ein DeNO_x-Katalysator (30) und ein Oxidationskatalysator (34) umfaßt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Einlaufkammer (6), der Hydrolyse-Katalysator (26), der DeNO_x-Katalysator (30) und der Oxidationskatalysator (34) eine im wesentlichen zylindrische vom Abgas in der genannten Reihenfolge durchströmbare Einheit bilden, und daß der Durchmesser der Einlaufkammer (6) den Durchmesser des Hydrolyse-Katalysators (26) um maximal 10% übersteigt, und dass die Einlaufkammer (6) als Dralleinlaufkammer für das Abgas ausgebildet ist, eine Einbringvorrichtung (16) für ein Reduktionsmittel (18) umfaßt sowie ein Lochblech (12) aufweist, das die Einlaufkammer (6) in einen äußeren vom Abgas zirkular durchströmbaren Raum (14) und einen inneren Raum, der sich von der Einbringvorrichtung (16) beginnend in Richtung zum Hydrolyse-Katelysator (26) kegelförmig ausdehnt, gasdurchlässig unterteilt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Einrichtung zur Minderung der Stickoxide im Abgas eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors, bei der eine Einlaufkammer, ein Hydrolysekatalysator, ein DeNO_x-Katalysator und ein Oxidationskatalysator umfaßt sind.

[0002] Zur Verminderung der in einem Abgas eines Verbrennungsmotors enthaltenen Schadstoffe, im besonderen der Stickoxide, hat sich für Verbrennungsmotoren, die mit einem Luftüberschuß betrieben werden, wie z. B. Dieselund Magermotoren, das System des geregelten Dieselkatalysators (GDK) als bisher vorteilhafteste Technik erwiesen. Diese im wesentlichen auf dem Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) beruhende Technik ist mittlerweile aus zahlreichen Veröffentlichungen und Patentanmeldungen, z. B. aus den deutschen Patentanmeldungen DE 43 09 891 A1, DE 43 10 926 A1 und DE 34 15 278 A1 bekannt

[0003] Beim SCR-Verfahren werden die Stickoxide zusammen mit Ammoniak an einem selektiven Katalysator kontaktiert und katalytisch zu umweltunbedenklichem Stickstoff und Wasser umgesetzt. Es ist ebenso bekannt, daß bei dem GDK-System Ammoniak aufgrund der mit dem Ammoniakeinsatz verbundenen Gefahren, wie z. B. seine Giftigkeit und die durch Ammoniak hervorgerufene Geruchsbelästigung, nicht im Fahrzeug mitgeführt werden darf. Das zur katalytischen Umsetzung der Stickoxide erforderliche Reduktionsmittel wird anstelle des Ammoniaks in Form einer wäßrigen Harnstofflösung im Fahrzeug mitgeführt. Aus dieser wäßrigen Harnstofflösung kann der Ammoniak durch Hydrolyse der Harnstofflösung in der augenblicklich gerade benötigten Menge erzeugt werden.

[0004] Ein GDK-System umfaßt in der Abgasleitung eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors in Strömungsrichtung des Abgases der Reihe nach meist eine Einlaufkammer, einen Hydrolysekatalysator, einen DeNO_x-Katalysator und einen Oxidationskatalysator sowie einen Vorratsbehälter für die wäßrige Harnstofflösung und verschiedene Sensoren und Regler zur Einstellung der in das Abgas einzubringenden Harnstoffmenge und eine Eindüsvorrichtung für die wäßrige Harnstofflösung in die Einlaufkammer

[0005] Aufgrund erwarteter europaweiter Emmissionsgrenzwerte für den Schadstoffausstoß von mit Luftüber- 45 schuß betriebenen Verbrennungsmotoren, insbesondere LKW-Dieselmotoren, ist der weit verbreitete Einsatz des GDK-Systems in naher Zukunft wahrscheinlich. Dies bedeutet zum einen, daß bestehende Lastkraftwagen mit dem GDK-System nachgerüstet werden müssen, und zum anderen, daß neue Lastkraftwagen mit GDK-System ausgeliefert werden müssen. Aufgrund der in Lastkraftwagen sehr beengten Platzverhältnisse (Unterbringung von Treibstofftank, Reserverädern, Druckluftbehältern, Batterien, Schalldämpfer und Partikelfilter) ist es wünschenswert, das GDK-Sy- 55 stem möglichst platzsparend auszulegen. Für eine besonders platzsparende Auslegung des GDK-Systems wäre es besonders vorteilhaft, wenn es gelänge, die in das Abgas eingedüste Harnstofflösung besonders gleichmäßig im Abgas zu verteilen und die nachgeschalteten Katalysatoren über ihren 60 gesamten Querschnitt gleichmäßig auszunutzen.

[0006] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine besonders platzsparende Einrichtung zur Minderung der Stickoxide im Abgas eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors anzugeben.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0008] Auf diese Weise wird erreicht, daß auch die Rand-

bereiche der der Einlaufkammer nachgeschalteten Katalysatoren ebenso intensiv zur katalytischen Umsetzung genutzt werden wie weiter zur Zylinderachse hin angeordnete Bereiche. Dies wurde bedingt durch die Erkenntnis, daß bei gleichem Durchmesser der Einlaufkammer und des Hydrolysekatalysators die Randbereiche des Katalysators höhere Abgasstromdichten als weiter zur Zylinderachse gelegene Bereiche aufweisen. Infolge der nun gleichmäßig über den gesamten Ouerschnitt des Hydrolysekatalysators verteilten Abgasstromdichte werden auch die dem Hydrolysekatalysator nachgeschalteten Katalysatoren über den Querschnitt gleichmäßig beansprucht. Dies führt dazu, daß bei gleichbleibender Umsatzrate eine erheblich kürzere Bauform verwendet werden kann als bei den aus dem Stand der Technik bekannten GDK-Systemen mit einer Einlaufkammer und einem Hydrolysekatalysator gleichen Durchmessers.

[0009] Wenn der Durchmesser der Einlaufkammer den Durchmesser des Hydrolysekatalysators zu stark übersteigt, kehrt sich die ohne Durchmesservergrößerung erhaltene Abgasstromdichtenverteilung nachteiligerweise um. D. h., daß die Randbereiche bei zu großem Durchmesserüberschreitungen deutlich größere Abgasstromdichten aufweisen als weiter zur Zylinderachse gelegene Bereich. Deshalb ist es besonders vorteilhaft, wenn der Durchmesser der Einlaufkammer den Durchmesser des Hydrolysekatalysators um maximal 10%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 5%, übersteigt. [0010] Damit die katalytische Aktivität der der Einlauftermer nebegeschalteten Katalysatoren über den Quer-

kammer nahegeschalteten Katalysatoren über den Querschnitt gleichmäßig genutzt werden kann, genügt es nicht nur, daß die Abgasstromdichten über den gesamten Querschnitt der Katalysatoren etwa gleich sind. Vielmehr muß die in das Abgas eingedüste wäßrige Harnstofflösung homogen über den gesamten Querschnitt am Eintritt des Hydrolysekatalysators verteilt sein. Eine homogene Verteilung der wäßrigen Harnstofflösung wird erreicht, wenn die Einlaufkammer als Dralleinlaufkammer für das Abgas ausgebildet ist, eine Einbringvorrichtung, bspw. ein Eindüsventil, für ein Reduktionsmittel umfaßt sowie ein Lochblech aufweist, das die Einlaufkammer in einen äußeren vom Abgas zirkular durchströmbaren Raum und einen inneren Raum, der sich von der Einbringvorrichtung in Richtung zum Hydrolysekatalysator kegelförmig ausdehnt, gasdurchlässig unterteilt. Auf diese Weise wird ein Niederschlag des in das Abgas eingebrachten Reduktionsmittels auf den Wänden der Einlaufkammer weitgehend vermieden, weil das Abgas durch die Löcher im Lochblech in den inneren Raum eintritt und dabei das in dem inneren Raum eingebrachte Reduktionsmittel mit sich reißt. Infolge des äußeren vom Abgas zirkular durchströmbaren Raumes und aufgrund der Strömungsprallflächen in Form des kegelförmigen Lochbleches ist die in den inneren Raum eintretende Abgasströmung derart turbulent, daß eine weitgehend homogene Verteilung des in den inneren Raum eingebrachten Reduktionsmittels erreicht wird.

5 [0011] Zur besonders homogenen Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Lochabstand des Lochbleches als Funktion eines Abstandes von der Eindringvorrichtung zunächst abnimmt und anschließend wieder zunimmt. Hierbei ist es für die Abgasreinigung von Dieselmotoren mit einigen hundert Kilowattleistung besonders vorteilhaft, wenn der Lochabstand ausgehend von etwa 20 mm abnimmt und danach wieder auf 20 mm zunimmt.

[0012] Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung zur besonders homogenen Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas sieht es vor, daß der Lochdurchmesser des Lochbleches als Funktion des Abstandes von der Einbringrichtung zunächst zunimmt und danach wieder abnimmt. Bezogen auf eine

Motorleistung von einigen hundert Kilowatt kann der Lochdurchmesser etwa zwischen 5 und 25 mm betragen. Eine besonders gleichmäßige Verteilung des Reduktionsmittels ist bei der Verwendung von wäßriger Harnstofflösung als Reduktionsmittel erforderlich, weil nur auf diese Weise eine vollständige Hydrolyse der Harnstofflösung zu Ammoniak und Wasser gewährleistet ist und damit auch eine homogene Verteilung des Ammoniaks über den gesamten Katalysatorquerschnitt erreicht wird.

[0013] Ein Niederschlag des eingebrachten Reduktionsmittels auf den Wandungen der Einlaufkammer wird zusätzlich erschwert, wenn der Außenumfang der Einlaufkammer
thermisch isoliert ist. Eine geeignete thermische Isolation
besteht aus einem oder mehreren der Werkstoffe Mineralwolle, Glaswolle und Steinwolle.

[0014] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand der Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigen:

[0015] Fig. 1 einen Querschnitt durch eine zylinderförmig aufgebaute Einrichtung zur Minderung der Stickoxide im Abgas eines LKW-Dieselmotors;

[0016] Fig. 2 den Verlauf des Lochdurchmessers des in der Einlaufkammer eingesetzten Lochbleches in Abhängigkeit von dem axialen Abstand von der Einbringvorrichtung für die wäßrige Harnstofflösung; und

[0017] Fig. 3 den Verlauf des Lochabstandes des in der 25 Einlaufkammer eingesetzten Lochbleches in Abhängigkeit von dem axialen Abstand von der Einbringvorrichtung für die wäßrige Harnstofflösung.

[0018] In dem in Fig. 1 dargestellten Längsschnitt durch eine Einrichtung 2 zur Stickoxidminderung im Abgas eines 30 hier nicht weiter dargestellten ladeluftgekühlten Turbodieselmotors mit einer Leistung von etwa 300 kW erkennt man in Strömungsrichtung 4 des Abgases zunächst ein in eine Einlaufkammer 6 mündendes Stück 8 der Abgasleitung. Die Einlaufkammer 6 hat einen kreisförmigen Querschnitt, wo- 35 durch das Abgas auf eine zirkulare Strömungsbahn gemäß Strömungspfeilen 10 innerhalb eines von einem Lochblech 12 gasdurchlässig begrenzten äußeren Raum 14 gelenkt wird. Das Lochblech 12 ist trichterförmig geformt und besteht aus einem nicht rostenden Stahl. Am engsten Punkt 40 dieses aus dem Lochblech 12 gebildeten Trichters, d. h. in der zeichnerischen Darstellung am linken Rand der Einlaufkammer 6, ist ein als Einbringvorrichtung dienendes Eindüsventil 16 vorgesehen, das eine wäßrige Harnstofflösung 18 in einen inneren Raum 20 eindüst, der durch das Loch- 45 blech vom äußeren Raum 14 gasdurchlässig abgeteilt ist. [0019] Die Einlaufkammer 6 hat im Ausführungsbeispiel

eine Länge l₁ von etwa 300 mm und einen Durchmesser von etwa 440 mm. Das im äußeren Raum 14 der Einlaufkammer 6 gemäß den Strömungspfeilen 10 zirkular umlaufende Abgas tritt gemäß Strömungspfeilen 22 durch die Löcher im Lochblech 12 hindurch in den inneren Raum 20 und reißt die in den inneren Raum 20 eingedüste wäßrige Harnstofflösung 18 mit sich. Zusätzlich verfügt die Einlaufkammer 6 über eine thermische Isolation 24, die aus hitzebeständiger 55 Steinwolle besteht und ein Abkühlen der Innenwände der Einlaufkammer 6 verhindert.

[0020] Infolge des bei dem Lochblech 12 realisierten Lochdurchmessers d in Abhängigkeit von einem axialen Abstand l von dem Eindüsventil 16 (vergleiche Fig. 2) und 60 des Lochabstandes a in Abhängigkeit von dem axialen Abstand l von dem Eindüsventil 16 (vergleiche Fig. 3) wird eine besonders homogene Verteilung der Harnstofflösung 18 im Abgas über den gesamten Querschnitt der Einlaufkammer 6 erzielt.

[0021] In Strömungsrichtung des Abgases schließt sich als nächstes ein Hydrolysekatalysator 26 an, der eine Länge l₂ von etwa 100 mm und einen Durchmesser von etwa

400 mm aufweist. Weil der Durchmesser der Einlaufkammer 6 den Durchmesser des Hydrolysekatalysators 26 um etwa 10% übersteigt, wird es erreicht, daß die Abgasstromdichten über den gesamten Querschnitt des Hydrolysekatalysators 26 nahezu gleich sind. Dies ist im Hydrolysekatalylsator 26 durch über den Querschnitt verteilte etwa gleich lange Strömungspfeile 28 symbolisiert. Damit ist auch die Belastung des Hydrolysekatalysators 26, d, h, die Hydrolyse der Harnstofflösung 18 zu Wasser und Ammoniak, über den gesamten Querschnitt nahezu gleich verteilt, wodurch eine vollständige Hydrolyse der Harnstofflösung 18 erreicht wird. Der Hydrolysekatalysator 26 ist als keramischer Wabenkörper auf Titandioxidbasis aufgebaut und weist als katalytisch aktiven Bestandteil etwa 1 Gew.-% oberflächlich aufgetragenen Platins auf. Der Wabenkörper hat eine Zellenzahl von etwa 200 cpsi (Zellen pro Quadratinch) und eine Stegbreite von etwa 0,8 mm.

[0022] An den Hydrolysekatalysator 26 schließt sich ein DeNO_x-Katalysator 30 an, der eine Länge l₃ von etwa 500 mm und einen Durchmesser von etwa 400 mm aufweist. Der DeNOx-Katalysator 30 besteht ebenfalls aus einem hier nicht weiter dargestellten Wabenkörper mit einer Zellenanzahl von etwa 200 cpsi und einer Stegbreite von 0,8 mm. Der Wabenkörper besteht im wesentlichen aus Titandioxid und weist als katalytisch aktiven Zusatz in der Summe etwa 10 Gew.-% Molybdänoxid und Vanadinpentoxid auf. Anstelle dieser katalytisch aktiven Komponenten könnte ebenso eine Phase der Summenformel V_xMo_yO_{32-z} mit x + y < 12, $x, y \ge 1$ und $z \le 1$ verwendet sein, deren Anteil etwa 5 Gew.-% ausmachen würde. Durch die Kontaktierung der im entlang eines Strömungspfeils 32 strömenden Abgases enthaltenen Stickoxide und des Ammoniaks an einem katalytisch aktiven Zentrum des DeNOx-Katalysators 30 werden die Stickoxide und der Ammoniak katalytisch zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Aufgrund der bereits im Hydrolysekatalysator erzielten homogenen Verteilung des Ammoniaks über die gesamte Querschnittsfläche und der über den gesamten Querschnitt etwa gleichen Abgasstromdichten wird der DeNOx-Katalysator 30 über seinen gesamten Querschnitt gleichmäßig für die katalytische Umsetzung der Stickoxide mit Ammoniak ausgenutzt. Aufgrund dieser Tatsache reicht die hier gewählte Katalysatorlänge l3 und der gewählte Querschnitt aus, das Abgas des im Ausführungsbeispiel gewählten 300 kW-Dieselmotors bei entsprechendem Ammoniakangebot zu 90% und darüber zu entsticken.

[0023] An den DeNO_x-Katalysator 30 schließt sich in Strömungsrichtung 32 des Abgases ein Oxidationskatalysator 34 an, der bezüglich seiner Abmessungen und seines maskroskopischen Aufbaus dem Hydrolysekatalysator 26 gleicht. Als katalytisch aktive Bestandteile weist der Oxidationskatalysator 34 Edelmetalle und/oder Oxide der 3d-Metalle, der 4f-Metalle und der seltenen Erdmetalle auf. An diesen katalytisch aktiven Zentren werden die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und nicht bei der Stickoxidreduktion verbrauchter Ammoniak katalytisch zu Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff oxidiert. Anschlie-Bend strömt das Abgas in einen Schalldämpfer 36, der eine Länge l₅ von etwa 300 mm und einen Durchmesser von etwa 400 mm aufweist und von dort entlang eines Strömungspfeils 38 ins Freie. Inklusive des in die Einrichtung 2 zur Stickoxidminderung integrierten Schalldämpfers 36 beträgt die Gesamtlänge nur etwa 1300 mm. Aufgrund der erfindungsgemäßen Ausgestaltung des Lochbleches 12 und 65 des Durchmessers der Einlaufkammer 6 im Bezug zum Durchmesser des Hydrolysekatalysators 26 wird auf dieser Weglänge ein nahezu vollständiger Abbau im Abgas enthaltener Stickoxide nach dem SCR-Verfahren bei gleichzeitig

5

5

vernachlässigbarem Ammoniakschlupf erreicht. Die in Fig. 1 gezeigte Einrichtung 2 kann bezüglich ihrer Abmessungen auch an Motoren mit deutlich größerer oder deutlich kleinerer Leistung angepaßt werden.

Patentansprüche

- 1. Einrichtung (2) zur Minderung der Stickoxide im Abgas eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors, bei der eine Einlaufkammer (6), ein Hy- 10 drolyse-Katalysator (26), ein DeNO_x-Katalysator (30) und ein Oxidationskatalysator (34) umfaßt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Einlaufkammer (6), der Hydrolyse-Katalysator (26), der DeNOx-Katalysator (30) und der Oxidationskatalysator (34) eine im we- 15 sentlichen zylindrische vom Abgas in der genannten Reihenfolge durchströmbare Einheit bilden, und daß der Durchmesser der Einlaufkammer (6) den Durchmesser des Hydrolyse-Katalysators (26) um maximal 10% übersteigt, und dass die Einlaufkammer (6) als 20 Dralleinlaufkammer für das Abgas ausgebildet ist, eine Einbringvorrichtung (16) für ein Reduktionsmittel (18) umfaßt sowie ein Lochblech (12) aufweist, das die Einlaufkammer (6) in einen äußeren vom Abgas zirkular durchströmbaren Raum (14) und einen inneren Raum, 25 der sich von der Einbringvorrichtung (16) beginnend in Richtung zum Hydrolyse-Katalysator (26) kegelförmig ausdehnt, gasdurchlässig unterteilt.
- 2. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lochabstand (a) des Lochbleches 30 (12) als Funktion eines Abstandes von der Einbringvorrichtung (16) zunächst abnimmt und anschließend wieder zunimmt.
- 3. Einrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Lochabstand (a) ausgehend von etwa 35 20 mm abnimmt und danach wieder auf etwa 20 mm
- Einrichtung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Lochdurchmesser (d) des Lochbleches als Funktion des Abstandes von der 40 Einbringvorrichtung (16) zunächst zunimmt und danach wieder abnimmt.
- 5. Einrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Lochdurchmesser (d) etwa zwischen 5 und 25 mm beträgt.
- 6. Einrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Außenumfang der Einlaufkammer (6) thermisch isoliert ist.
- 7. Einrichtung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch eine thermische Isolation (24) aus einem oder 50 mehreren der Werkstoffe Mineralwolle, Glaswolle und Steinwolle.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

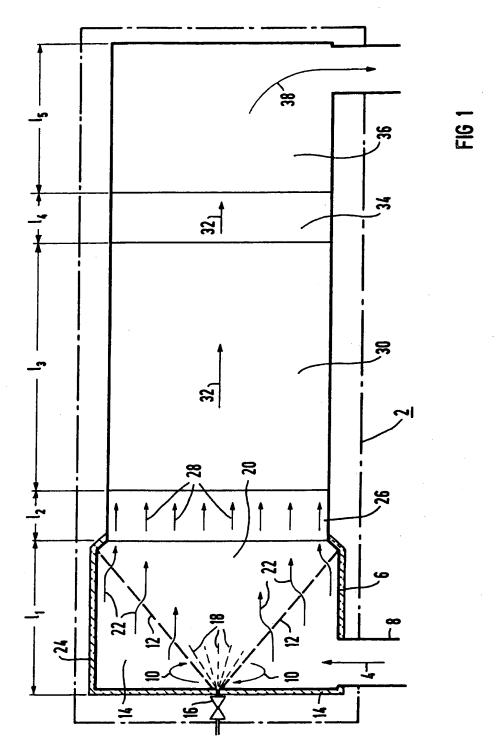
55

60

6

Nummer: Int. Cl.⁷: Veröffentlichungstag:

DE 44 17 238 C2 F 01 N 3/10 27. März 2003



ZEICHNUNGEN SEITE 2

Nummer: Int. Cl.⁷: Veröffentlichungstag: DE 44 17 238 C2 F 01 N 3/10 27. März 2003

